

Измерение размеров полимерных наночастиц в водных растворах полиэлектролитных комплексов

Бабаев М.С.,*^а Каримова Г.Р.,^б Галимова С.Р.^б

^а ИОХ, пр. Октября 71, Уфа. Факс: 347 235 6066; тел: 347 235 5560; E-mail: chemorg@anrb.ru

^б БашГУ, З.Валиди 32, Уфа. Факс 347 252 8744; тел: 347 222 6370; E-mail: info@bsu.bashedu.ru

Проведено сравнение размеров частиц водорастворимых полиэлектролитных комплексов системы на основе водорастворимого сополимера – диаллилдиметиламмоний хлорида с диоксидом серы и ионогенным ПАВ – додецилсульфатом натрия. Показано, что расчеты значений методами спектра мутности, лазерным светорассеиванием и прямым определением атомно-силовой микроскопии дают результаты совпадающие по порядку величины.

Введение

Частицы полимер-коллоидных комплексов (ПКК) линейных полиэлектролитов с противоположно заряженными амфифильными ионами мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных растворах представляют собой классический пример самоорганизующихся систем. При образовании ПКК в разбавленном водном растворе происходит агрегация ионов ПАВ. Благодаря их взаимодействию с полиионами критическая концентрация агрегации (ККА) оказывается на 2-3 порядка ниже ККМ соответствующего ПАВ¹. Известно, что дифильные ионы ПАВ, включенные в ПКК, сегрегированы во внутримолекулярные мицеллы².

В данной работе исследованы разными методами наноразмерные мицеллярные системы на основе водорастворимого сополимера – диаллилдиметиламмоний хлорида с диоксидом серы (ПДАХ-SO₂) и ионогенным ПАВ – додецилсульфатом натрия (ДДС). Реакция между ПДАХ-SO₂ и ДДС заключается в образовании солевых связей между четвертичным атомом азота, содержащимся в каждом звене поликатиона, и сульфогруппой DSCNa по схеме 1 аналогичной².

Экспериментальная часть

В это работе в качестве полиэлектролита использован сополимер полидиметиламмоний хлорида с диоксидом серы (ПДАХ-SO₂), полученный в водной среде при вещественном иницировании персульфатом калия, очищали осаждением и переосаждением из водного раствора в ацетон и сушили в вакууме при 40⁰С до постоянного веса. Молекулярная масса сополимера составила 3-9 *10³. Додецилсульфат натрия (ДДС) Шосткинского завода химических реактивов промывали абсолютным эфиром и перекристаллизовывали из 95%-ного эталона, после чего сушили над фосфорным ангидридом³.

Метод получения. Растворы комплексов ПДАХ-SO₂ – ДДС получали при однократном смешивании раствор ДДС с концентрацией 0,006 моль/л (порядка ККМ) и раствор ПДАХ-SO₂ с концентрацией

Табл. 1. Концентрации исследуемых растворов ПЭК, массовая концентрация ПДАХ-SO₂ (ω) 0,17 масс. %

z	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
ω (ДДС) масс. %	0,01	0,02	0,04	0,06	0,09	0,13	0,16

мономерных звеньев 0,03 моль/л. Полученные растворы разбавляли водой до постоянной массовой доли полимера равной 0,17 масс. %. Состав реакционной смеси выражали в виде отношения (z) общей мольной концентрации ионов ПАВ к общей мольной концентрации мономерных звеньев ПДАХ-SO₂ в системе, $z = [\text{ПАВ}] : [\text{ПДАХ-SO}_2]$. Поскольку экспериментально было установлено, что при увеличении $z > 0,5$ происходит образование нерастворимого полиэлектролитного комплекса (ПЭК), выпадающего в отдельную фазу, размер и число образованных наночастиц частиц определяли в диапазоне z от 0,05 до 0,6.

Методы измерения размеров частиц полиэлектролитных комплексов.

а) Метод лазерного рассеивания света. Размеры измеряли на приборе Shimadzu Sald-7101 при длине волны $\lambda = 375$ нм и толщине поглощающего слоя 1 см.

б) Метод атомно - силовой микроскопии (АСМ). Размеры измеряли на приборе СММ-2000. В основе АСМ лежит детектирование локального взаимодействия, возникающего между зондом и поверхностью исследуемого образца при их взаимном сближении до расстояния ~ 1 , где 1 – характерная длина затухания взаимодействия «зонд-образец». Метод позволяет измерять топографию поверхностей. Для измерения данным методом были приготовлены пленки из смеси растворов 5%-го поливинилового спирта (ПВС) и ПЭК.

с) Методом спектра мутности. Для получения информации о средневесовых радиусах и размерах частиц дисперсной фазы полимерно-коллоидных систем определяется спектр мутности в виде зависимости мутности от длины волны $\tau = \tau(\lambda)$, мутность τ связана с оптической плотностью соотношением $\tau = 2,3 D/l$. Оптическую плотность

растворов измеряли для трех длин волн в диапазоне $\lambda=490-590$ нм. Наклон прямых построения $\lg \lambda - \lg \tau$ $n = -(\Delta \lg \tau / \Delta \lg \lambda)$ связан с размером рассеивающих свет частиц, который может быть определен по табуляции функции⁴ n от параметра,

$$\alpha = 2\pi r \mu_0 / \lambda_{cp} \quad (1)$$

где r - радиус частиц в \AA , λ_{cp} - среднее значение используемого диапазона длин волн в \AA , μ_0 - показатель преломления дисперсионной среды равный 1,3330. В области размеров $r \leq 2500-3000 \text{ \AA}$ ($n > 2$) для определения величины частиц не требуется дополнительной информации об относительном показателе преломления частиц $m = \mu / \mu_0$, где μ - показатель преломления частиц, однако при $r \geq 2500-3000 \text{ \AA}$ ($n < 2$) знание m необходимо, причем в тем большей степени, чем больше размеры r (соответственно, чем меньше n). По формуле

$$r = \frac{\alpha \cdot \lambda_{cp}}{2\pi \cdot \mu_0} \quad (2)$$

определяли средневесовой радиус частиц в \AA . Число частиц в 1 см^3 равно

$$N = 1,26 \cdot 10^{17} \cdot \frac{\tau_{cp} \cdot \mu_0^2}{\lambda_{cp}^2 \cdot K \cdot \alpha^2}, \text{ см}^{-3} \quad (3)$$

где τ_{cp} - мутность системы при λ_{cp} ⁵.

Результаты и обсуждение

Экспериментально установлено, что в интервале составов смеси $0 < z < 0,5$ система агрегативно устойчива, при $z > 0,5$ начинается образование нерастворимых полимер-коллоидных комплексов (ПКК) эквимольного состава. Растворы с составом смеси равным 0,1 и 0,4 имеют минимум на кривой оптической плотности от состава реакционной смеси (см. рис. 1).

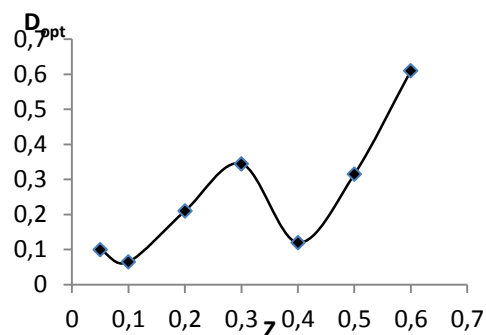


Рис. 1. Оптическая плотность растворов от состава реакционной смеси, $\lambda=590$ нм

Уменьшение оптической плотности при $z=0,1$ и $0,4$ вероятно связано с тем, что при данном составе реакционной смеси достигается оптимальное содержание ПАВ в ПЭК, что в свою очередь приводит к компактизации и уменьшению размеров частиц. И в то же время имеет место уменьшение числа частиц N в объеме раствора. Поскольку все исследуемые образцы приготовлены при фиксированном количестве полиэлектролита, то можно предположить, что в точке $z=0,4$ происходит увеличение числа агрегаций макромолекул в ПЭК, соответствующее минимуму свободной энергии системы в данных условиях (см. рис. 2).

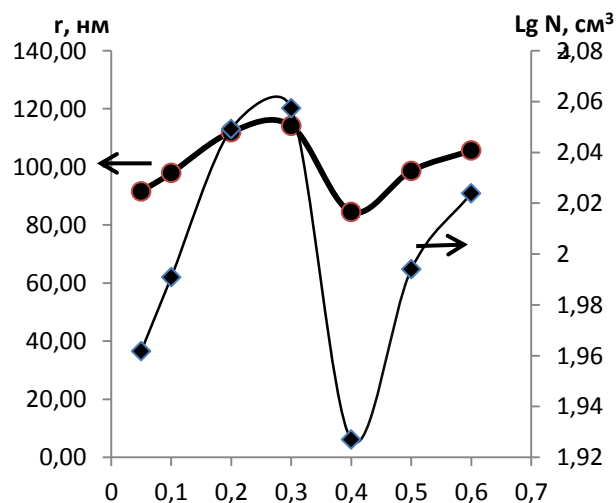


Рис. 2. Размеры и число частиц определенные методом спектра мутности, $\lambda_{cp}=540$ нм

Таким образом, в интервале $z=0,05-0,4$ образуется система агрегативно устойчивых частиц с средневесовыми размерами от 40 до 120 нм.

Метод лазерного рассеивания света позволяет получить результаты размеров частиц ПЭК в виде дифференциальной числовой функции распределе-

Схема 1. Реакция между ПДАХ-SO₂ и ДСС

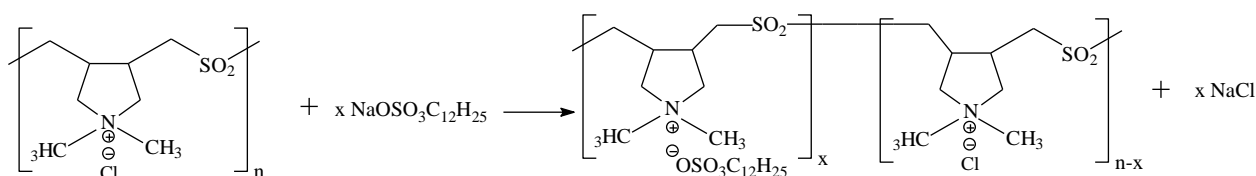


Табл. 3. Средние радиусы частиц ПЭК при $z=0,4$ определенные разными методами.

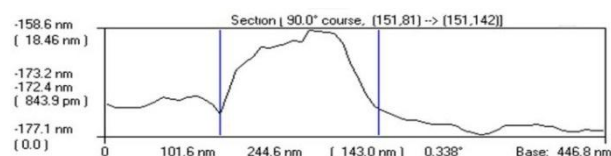
Метод	Радиус, r (нм)
метод спектра мутности	84,5
метод лазерного светорассеивания	45
метод атомно-силовой микроскопии	40

ния частиц по радиусам (r). Размеры частиц согласно этим распределениям лежат в интервале для $z=0,05$ от 110 до 250 нм, $z=0,1$ от 20 до 250 нм, $z=0,2$ от 70 до 200 нм, $z=0,3$ от 40 до 70 нм, $z=0,4$ от 20 до 90 нм, $z=0,5$ от 50 до 200 нм, а среднее значение радиусов, приходящимся на максимум функции распределения составляют 110, 160, 110, 48, 40 и 110 нм соответственно. Кроме того, следует обратить внимание, что при изменении z размеры распределения частиц изменяются не закономерно, причем для $z=0,4$ относится система с наименьшим размером частиц.

Была сделана попытка определения размеров по данным атомно-силовой микроскопии. С этой целью были приготовлены пленки из смеси раствором ПВС и полиэлектролитной нанокolloидной системы при $z=0,4$ смешением соответствующих водных растворов и из данной системы была сформирована тонкая пленка пригодная для исследования методом зондовой микроскопии. На топографическом снимке поверхности (рис. 4) наблюдаются неровности примерно одного порядка размеров полусферической формы, которые дают возможность предположить, что это выступающая часть частиц, а не случайные примеси. Анализ результатов снимка показывает, что радиусы частиц находятся в интервале 40-50 нм.

Данные определения средних размеров частиц методом спектра мутности существенно отличаются от данных полученных методами лазерного

светорассеивания и атомно-силовой микроскопии (табл. 2).

**Рис. 4.** Фрагмент топографического снимка поверхности пленки ПЭК при $z = 0,4$

Метод зондовой микроскопии дает результаты измерений, которые могут отвечать реальным материальным частицам, причем радиусы частиц по этому методу входят в интервал этих значений определенных по методу лазерного рассеивания. Однако использование метода лазерного светорассеивания представляется предпочтительным, поскольку позволяет определить не только размеры, но и дифференциально-числовое распределение по размерам частиц, чего не дают два других метода.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП "Научные и педагогические кадры инновационной России" (ГК 02.740.11.0648).

Библиографический список

- 1 Касаикин В. А., Литманович Е. А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Доклады Академии Наук. 1999. Т.367. №3. С.359-362..
- 2 Касаикин В.А., Ефремов В.А., Захарова Ю.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Доклады Академии Наук. 1997. Т. 354. С.498-501.
- 3 Амбразон А.А. Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1988. С. 200.
- 4 Кленин В. И., Щёголев С. Ю., Лаврушин В.И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Издательство саратовского университета г.Саратов. 1977.
- 5 Кленин В.И., Подольский А.Ф., Щёголев С.Ю., Шварцбург Б.И., Петрова Н.Е. // Высокомолекулярные соединения. 1974. Т. А16. № 5. С. 974-980..